

**ALKALI-DEVELOPABLE PHOTOSETTING RESIN COMPOSITION**

**Publication number:** JP2003316001

**Publication date:** 2003-11-06

**Inventor:** KOSUGE YUJI

**Applicant:** FUJI YAKUHIN KOGYO KK

**Classification:**

- **International:** G03F7/038; C08F290/12; G03F7/004; G03F7/027;  
G03F7/038; C08F290/00; G03F7/004; G03F7/027;  
(IPC1-7): G03F7/038; C08F290/12; G03F7/004;  
G03F7/027

- **european:**

**Application number:** JP20020118358 20020419

**Priority number(s):** JP20020118358 20020419

**Report a data error here**

**Abstract of JP2003316001**

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide an alkali-developable photosetting resin composition giving a dry coating film having satisfactorily improved tackiness after coating and drying on a substrate.

**SOLUTION:** The tack-free alkali-developable photosetting resin composition is obtained by blending the following components (A)-(D) as essential components with ultrafine particulate silica powder as a filler; (A) a modified copolymer represented by formula (II) (where R<SB>1</SB>-R<SB>4</SB> may be the same or different and are each H or methyl; R<SB>5</SB> is a 1-5C alkyl having a straight chain or side chain structure; and a, b and c are each a degree of polymerization) and having carboxyl and acrylic groups in side chains, (B) photopolymerizable vinyl monomers which are di(meth)acrylates of >=7C alkane diols having a linear and/or cyclic structure, (C) a photopolymerization initiator, (D) a solvent.

**COPYRIGHT:** (C)2004,JPO

---

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide



【物件名】

刊行物4

## 【添付書類】

9  刊行物4

(19)日本国特許庁 (JP)

## (12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2003-316001  
(P2003-316001A)

(43)公開日 平成15年11月6日(2003.11.6)

(51)Int.Cl'	識別記号	P I	テ-テ-1'(参考)
G 03 F 7/038	5 0 1	G 03 F 7/038	5 0 1 2 H 0 2 5
C 08 F 29/12		C 08 F 29/12	4 J 0 2 7
G 03 F 7/004	5 0 1	G 03 F 7/004	5 0 1
7/027	5 0 2	7/027	5 0 2

審査請求 未請求 請求項の数3 OL (全 9 頁)

(21)出願番号 特願2002-118358(P2002-118358)

(22)出願日 平成14年4月19日(2002.4.19)

(71)出願人 591051139

富士薬品工業株式会社

東京都港区麻布台1丁目3番12号

(72)発明者 小菅 勇治

東京都港区麻布台1丁目3番12号 富士薬品工業株式会社研究所内

(74)代理人 100088618

弁理士 専 純夫 (外2名)

Fターム(参考) 2B025 AB15 AC01 AD01 BC14 BC42  
BC51 BC53 BC85 CA01 CA27  
CC03 CC08 FA09 FA17  
4J027 AA02 BA18 CA18 CA36 CB10  
CC05 CD05

(54)【発明の名称】 アルカリ現像型光硬化性樹脂組成物

## (57)【要約】

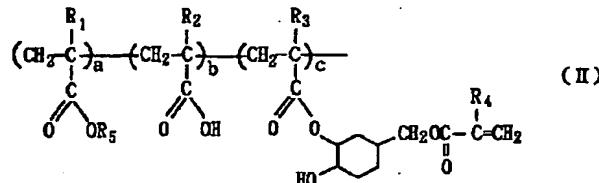
【課題】 基板へ塗布し乾燥した後の乾燥塗膜がべとつく性質(タック性)が十分に改善された光硬化性樹脂組成物の提供。

【解決手段】 下記(A), (B), (C) 及び (D)

を必須成分とし、充填剤として超微粒子状シリカ粉末を配合したことを特徴とするタックフリー性のアルカリ現像型光硬化性樹脂組成物。

(A)一般式 (II)

【化1】



[式中、R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>、R<sub>3</sub>、R<sub>4</sub>は同一又は異なってもよく、水素原子又はメチル基を表し、R<sub>5</sub>は炭素数1～5の直鎖又は側鎖構造のアルキル基を表す。a, b及びcは重合度を表す。] で示される側鎖にカルボキシル基と

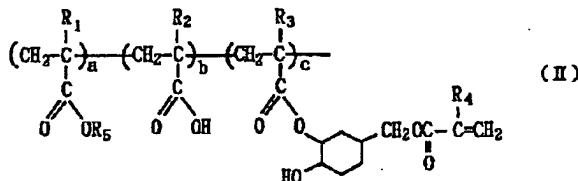
アクリル基を有する変性共重合体、(B)炭素数7以上 の鎖状及び環状構造を有するアルカンジオール類のジ(メタ)アクリレートである光重合性ビニルモノマー、(C)光重合開始剤、(D)有機溶媒。

(2)

1

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 下記(A)、(B)、(C)及び(D)を必須成分とし、充填剤として超微粒子状シリカ粉末を配合したことを特徴とするタックフリー性のアルカリ現像型光硬化性樹脂組成物。



## (A) 一般式 (II)

## 【化1】

〔式中、R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>、R<sub>3</sub>、R<sub>4</sub>は同一又は異なってもよく、水素原子又はメチル基を表し、R<sub>5</sub>は炭素数1～5の直鎖又は側鎖構造のアルキル基を表す。a、b及びcは重合度を表す。〕

で示される側鎖にカルボキシル基とアクリル基を有する変性共重合体。

(B) 炭素数7以上の鎖状及び環状構造を有するアルカンジオール類のジ(メタ)アクリレートである光重合性ビニルモノマー。

(C) 光重合開始剤。

(D) 有機溶媒。

【請求項2】 超微粒子状シリカ粉末の1次粒子の平均径が5～20ナノメーター(nm)の範囲にあり、その配合量がシリカ粉末を含有しない該組成物100重量部に対して0.2～2重量部であることを特徴とする請求項1に記載のタックフリー性のアルカリ現像型光硬化性樹脂組成物。

【請求項3】 光重合性ビニルモノマーが、1,8-オクタンジオールジ(メタ)アクリレート、1,9-ノナンジオールジ(メタ)アクリレート、1,10-デカンジオールジ(メタ)アクリレート、シクロヘキサンジメタノールジ(メタ)アクリレート、及びジメチロールトリシクロデカンジ(メタ)アクリレートの1種又は2種以上の混合物であることを特徴とする請求項1に記載のタックフリー性のアルカリ現像型光硬化性樹脂組成物。

【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明はアルカリ現像型光硬化性樹脂組成物に関する、更に詳しくはプリント配線基板用のエッティングレジスト、その他各種金属加工用エッティングレジストに関する。

## 【0002】

【従来の技術】従来から、プリント配線基板をはじめ各種金属加工用エッティングレジストには、高分子バインダー樹脂、光重合性ビニルモノマー及び光重合開始剤からなる光硬化性樹脂組成物が用いられてきた。近年各種刷

版、エレクトロニクス分野の発展に伴い、微細なパターンを得るために高解像力、高感度の光硬化性組成物が種々提案されている。また、作業性や作業環境の改善のため希アルカリ水溶液で現像処理できる組成物も種々提案されている。しかしながら、これら提案されている感光液は実用面では感光液を基板へ塗布し乾燥した後の乾燥塗膜がべとつく性質(タック性)が十分に改善されていないのが現状である。従って、その後の作業工程において、塗布基板の取り扱いの際に硬化塗膜の接着や剥離がしばしば発生し、歩留りや作業効率が悪くなるという問題を抱えている。

## 【0003】

【発明が解決しようとする課題】前述の如く、前記レジストはタックフリー性能については実用面からは未だ不十分であり、問題は解消されていない。特に露光時に塗膜に密着されるマスクパターンが露光装置から発生する熱によって塗膜に粘着することによって作業能率が悪くなるという問題、また塗布基板のハンドリング中に塗膜が他の基板に粘着することによって塗膜の損傷が起きたたり、次工程の作業に支障をきたすなどの問題がある。かかる状況から、前記エッティングレジストにおいては乾燥塗膜のタックフリー性の更なる改善が課題となっている。

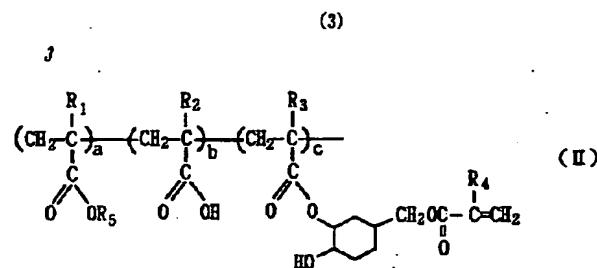
## 【0004】

【課題を解決するための手段】本発明者らは前記課題を解決すべく、アルカリ現像型光硬化性樹脂組成物にタックフリー性を付与するための手段を観察検討した結果、前記組成物に充填剤として超微粒子シリカ粉末を含有させることにより乾燥塗膜のタックフリー性が格段に向向上することを見出だし、本発明をなすに至った。

【0005】本発明のタックフリー性のアルカリ現像型光硬化性樹脂組成物は、下記(A)、(B)、(C)及び(D)を必須成分とし、充填剤として超微粒子状シリカ粉末を配合したことを特徴とする組成物である。

## (A) 一般式 (II)

## 【化2】



〔式中、R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>、R<sub>3</sub>、R<sub>4</sub>は同一又は異なってもよしく、水素原子又はメチル基を表し、R<sub>5</sub>は炭素数1～5の直鎖又は側鎖構造のアルキル基を表す。a、b及びcは重合度を表す。〕で示される側鎖にカルボキシル基とアクリル基を有する変性共重合体。

(B) 炭素数7以上の鎖状及び環状構造を有するアルカンジオール類のジ(メタ)アクリレートである光重合性ビニルモノマー。

(C) 光重合開始剤。

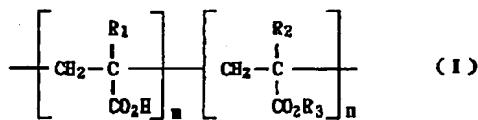
(D) 有機溶媒。

【0006】

【発明の実施の形態】以下に本発明の詳細を説明する。本発明で使用する成分(A)は、カルボキシル基を有するセグメントを含む共重合体(I)に一分子中に一個以上のビニル基とエポキシ基を有する脂環式エポキシ基含有不飽和化合物(II)を開環付加反応させて得られる側鎖にカルボキシル基とアクリル基を有する変性共重合体である。前記カルボキシル基を有するセグメントを含む共重合体(I)としては、下記一般式(I)で示される共重合体(I)が例示できる。

一般式(I)：

【化3】



〔式中、R<sub>1</sub>及びR<sub>2</sub>は同一又は異なっていてもよく、水素原子又はメチル基を表し、R<sub>3</sub>は炭素数1～5の直鎖又は側鎖構造のアルキル基を表す。また、m及びnは重合度を表し、m/n=0.5～2.4(モル比)である。〕

【0007】共重合体(I)としては、具体的には、メタクリル酸-アクリル酸エステル共重合体、メタクリル酸-メタクリル酸エステル共重合体、アクリル酸-アクリル酸エステル共重合体、アクリル酸-メタクリル酸エステル共重合体等が挙げられる。更には具体的には、メタクリル酸-アクリル酸ブチル共重合体、メタクリル酸-メタクリル酸メチル共重合体、アクリル酸-アクリル酸ブチル共重合体、アクリル酸-メタクリル酸メチル共重合体等が挙げられる。又、本発明で使用する脂環式エポキシ基含有不飽和化合物(II)としては、(3,4-

エポキシシクロヘキシル)メチルメタクリレート或いは(3,4-エポキシシクロヘキシル)メチルアクリレートが好ましい。

【0008】従って、側鎖にカルボキシル基とアクリル基を有する変性共重合体(A)としては、カルボキシル基を有するセグメントを含む共重合体(I)に(3,4-エポキシシクロヘキシル)メチルメタクリレート或いは(3,4-エポキシシクロヘキシル)メチルアクリレートから選択されるエポキシ基含有不飽和化合物(II)を開環付加反応させて得られる前記一般式(I)で示される変性共重合体が好ましい。このような変性共重合体

(A)の特徴は、特開平1-29820号公報、特開平8-41150号公報、特開平8-259624号公報、特開平8-26221号公報、特開平9-278842号公報、特開平9-278869号公報、特開平10-7755号公報、特開平10-10726号公報、特開平10-17644号公報などに記載されているように、乾燥塗膜のタックフリー性が従来の樹脂を用いた場合に比べて改善されることが述べられている。

【0009】本発明で使用する変性共重合体(A)の酸価(JIS K-1557準拠)は、50～150mg KOH/gの範囲にあることが好ましい。酸価が50mg KOH/g以下になると希アルカリ水溶液による現像時に未硬化樹脂組成物の除去が難しい。一方、酸価が150mg KOH/g以上になると希アルカリ水溶液による現像時に画像が流れたり、或いは硬化皮膜の耐湿性が悪くなる場合がある。又、変性共重合体(A)の重量平均分子量(Mw)は5,000～20,000の範囲が好ましい。変性共重合体(A)の重量平均分子量が5,000以下であると、タックフリー性能が劣り、露光後の塗膜の耐湿性が悪く、また現像時に膜べりが生じ解像度が大きく劣るという問題がある。一方、重量平均分子量が20,000を越えると、希アルカリ水溶液による現像性が著しく悪くなることや貯蔵安定性が劣る等の問題が生ずる。

【0010】更に、前述した開環付加反応に際し、エポキシ基含有不飽和化合物とカルボキシル基含有アクリル共重合体の比率に特に制限がないが、開環付加反応後の樹脂1kgにつき二重結合が通常1.3～3.5モル、即ち二重結合当量1,000～286g/mol不飽和基、好ましくは1.5～3.5モル(二重結合当量667～333g/mol)である。当該変性共重合体

(4)

5

(A)が1.0モルより少ない場合には、充分な光硬化物が得られないことがある。また、3.5モルより多い場合には充分な貯蔵安定性が得にくい等の問題がある。

【0011】当該変性共重合体(A)に該当する製品としては、例えばダイセル化学工業(株)製「サイクロマーP」が市販品されており、本発明において使用できる。前記サイクロマーPには、下記表に示す四銘柄が市\*

6

\*販されており、いずれの銘柄の製品も本発明において使用できる。これらの銘柄はいずれもメタクリル酸-メタクリル酸メチル共重合体(I)に(3,4-エポキシシクロヘキシル)メチルアクリレートを付加させたものである。

【0012】

【表1】

## 一般性状：

品番	ACA200	ACA200M	ACA250	ACA210P
外観	褐色液体	褐色液体	褐色液体	褐色液体
溶媒 <sup>a</sup>	MFDG	MMPG	MFDG	MMPG/PG
固形分(wt%)	45~50	45~50	45~50	45~50
粘度(cp/25°C)	50000~ 70000	8000~ 12000	5000~ 8000	70000~ 90000
樹脂酸価(KOHmg/g)	110~120	110~130	70~80	130~130
重量平均分子量 (GPC St換算)	15000~ 18000	10000~ 18000	9000~ 18000	25000~ 28000
二重結合当量 (計算値)	4.50	4.50	3.80	4.50
樹脂Tg(°C)	137	137	136	140

<sup>a</sup>MFDG: クロロビレンジリコールモノメチルエーテル(沸点167.2°C)

MMPG: プロピレンジリコールモノメチルエーテル(沸点121°C)

PG: プロピレンジリコールモノプロピルエーテル(沸点149.8°C)

【0013】本発明の光硬化性樹脂組成物は光重合性多官能ビニルモノマーが配合できるが、本発明で使用する成分(B)の光重合性ビニルモノマーとしては、炭素数7個以上の鎖状式及び/又は油環式アルカンジオール類のジ(メタ)アクリルエステルからなる重合性ビニルモノマーを使用することを特徴とする。本発明で使用する好適な光重合性ビニルモノマー(B)としては、具体的には1,8-オクタンジオールジ(メタ)アクリレート、1,9-ノナンジオールジ(メタ)アクリレート、1,10-デカジオールジ(メタ)アクリレート、シクロヘキサンジメタノールジ(メタ)アクリレート、ジメチロールトリシクロデカンジ(メタ)アクリレート、水添ビスフェノールFジ(メタ)アクリレート、水添ビフェノールジ(メタ)アクリレートなどが例示できる。これらは1種又は2種以上の混合物として使用できる。中でも1,9-ノナンジオールジアクリレート、1,10-デカジオールジアクリレート、シクロヘキサンジメタノールジアクリレートを使用した場合には、優れた感度と解像力が得られると共に乾燥塗膜のタックフリー性が格段に向上する。

【0014】本発明の組成物における光重合性ビニルモノマー(B)の配合量は、変性共重合体(A)100重量部に対して1~25重量部が好適である。光重合性ビニルモノマーの配合量が25重量部を越えると、乾燥塗膜のタックフリー性、アルカリ水溶液による現像性が劣るという問題が生じる。一方、1重量部以下になると、感度と解像力が劣り、実用に耐えないレベルとなる。更に、光重合性ビニルモノマー(B)の添加量が多くなるほど感度は高くなることから、各種ドライフィルムレジストに応じて感度調節が可能である。

【0015】変性共重合体(A)を含む当該組成物は、光重合開始剤を配合することによって本発明の光硬化性樹脂組成物となる。光重合開始剤(C)としては、特に制限はなくハロメチルオキサゾール系化合物、ハロメチル-*s*-トリアジン化合物、オニウム塩、ベンゾインエーテル類、ベンゾフェノン類、キサントン類、アセトフェノン誘導体、アジド等種々のものが使用できる。本発明の組成物は、変性共重合体(A)成分との組み合わせにおいて、画像形成性という点では、光重合開始剤として4-ジメチルアミノ安息香酸エチル【日本化薬(株)

40

50

50

(5)

7

カヤキュアEPA)、2,4-ジエチルチオキサントン【日本化薬(株) カヤキュアDETX】及び2-ベンジル-2-N,N-ジメチルアミノ-1-(4-モルフォリノフェニル)-1-ブタノン【チバスペシャリティケミカル(株) 製 イルガキュア369】の3種類を混合して用いるのがよい。増感剤としては、2-ニトロフルオレン、2,4-7-トリニトロフルオレノン、ベンズアンスロン、ピクラミド、1,2-アンスラキノン、1,1-クロロー-6-ヒドロキシベンズアンスロン、フェナンスラキノン、4-(4-ブトキシフェニル)-2,6-ジフェニルチオビリウムバークレート等が例示できる。

【0016】更には、本発明の光硬化性樹脂組成物には、その他の添加剤としてこの種の分野で慣用されている熱重合禁止剤、レベリング剤、シリコーン系又は弗素系消泡剤、酸化防止剤、フィラー、着色顔料、着色染料などを活性エネルギー線による硬化を阻害しない程度で添加することができる。

【0017】本発明における当該組成物の調製には有機溶媒(D)を使用するが、有機溶媒としては、特に制限はなくエステル類、アルコール類、エーテル類、ケトン類等の種々の溶剤を用いることができ、単独で、又は混合して用いることが可能である。各種塗布装置の特性によって、適宜溶媒は選択される。溶媒としては、メタノール、エタノール、2-ブロバノール等のアルコール類、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン等のケトン類、ジエチルエーテル、ジブチルエーテル、ジオキサン等のエーテル類、酢酸エチル、酢酸イソブチル、エチレングリコールモノアセテート、プロピレングリコールモノアセテート、ジプロピレングリコールモノアセテート等のエステル類、エチレングリコールモノアルキルエーテル類、ジエチレングリコールモノアルキルエーテル類、プロピレングリコールモノアルキルエーテル類、ジプロピレングリコールモノアルキルエーテル類、エチレングリコールジアルキルエーテル類、ブロピレングリコールジアルキルエーテル類、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジチルエーテル類のジエチレングリコールジアルキルエーテル類、ジブロピレングリコールジメチルエーテル等のジブロピレングリコールジアルキルエーテル類、エチレングリコールモノアルキルエーテルアセテート類、ブロピレングリコールモノアルキルエーテルアセテート類、ジエチレングリコールモノアルキルエーテルアセテート類、ジブロピレングリコールモノアルキルエーテルアセテート類等が挙げられる。

【0018】本発明において、充填剤として使用される超微粒子シリカ粉末としては、1次粒子の平均径が5～30nm(ナノメーター)であって、5～20nmのものが好適に用いられる。更には、該微粒子表面上にシラ

ノール基(-SiOH)を有する親水性のシリカが媒体への分散性がよく、好適に用いられる。このような超微粒子シリカ粉末は日本エロジル(株)から『AEROSIL(エロジル)』の商品名で市販されている。親水性グレードとしては、50、90G、130、200、200V、200CF、200FAD、300、300CF、380などが市販されているが、この中で標準タイプの#200が通常用いられる。上記#200の主な物理化学的データは次の通りである。

- 10 • BET法による比表面積 : 200m<sup>2</sup>/g
- 4%水分散液中のpH値 : 4.0～4.5
- 1次粒子の平均径 : 約12nm
- 見掛け比重 : 50g/L
- SiO<sub>2</sub>含有率 : >99.9%

【0019】また、本発明における超微粒子シリカ粉末は、組成物100重量部に対して1～10重量部、好ましくは1～5重量部である。上記配合量が10重量部を越えると、組成物調製時にチクソトロピーが顕著に現れ、混合操作が事実上困難となる。一方、1重量部以下になると、乾燥塗膜のタックフリーアが劣るという問題が生じる。また、このように超微粒子シリカ粉末を配合しても、感度や解像度などの感光特性は損なわれることなく、これを添加しない場合の感光特性が維持される。更には、得られた塗膜は塩化第2鉄水溶液などのエッチング液に対しても良好な耐性を示し、超微粒子シリカ粉末を配合することによる弊害はみられない。

【0020】本発明の組成物を用いて被膜を形成する方法は、以下のように実施される。ガラス、プラスチック、金属(亜鉛、鉄、銅、アルミニウム、又はこれらの合金)などの基板或いは金属蒸着板に、ナチュラルロールコーナー、リバースロールコーナー、グラビアロールコーナー、スクリーン印刷機、カーテンコーナー、エアースプレー、バーコーナー、ナイフコーナー、スピニングコーナー、刷毛、浸漬(ディップ)塗装機等を用いて当該組成物を塗布する。前記基板は加熱処理、表面研磨、エッティング又は薬剤などで表面処理して、特性の改良を施してもよい。又、本発明組成物と基板間の密着性を改良するために、前記組成物に密着性促進剤を含めておく、例えばシランカップリング剤を配合してもよい。

【0021】膜厚は応用分野によって異なるが、通常1～70μmの範囲とするとよい。次いで、得られた塗布物を室温又は温風ヒーター中で乾燥させて塗着膜を形成させる。加熱温度は前記組成物及び基板の劣化が起こらない温度、例えば150℃まで加熱することができる。得られた塗着膜にネガマスクを介して、高圧水銀灯、超高圧水銀灯、キセノンランプ、メタルハライドランプ等を使用して活性エネルギー線を照射して露光を行う。次いで、スプレーガン、浸漬法又はパッド法等で現像し、乾燥塗膜で1～70μmのレジストパターンを形成する方法が採用される。次いで、アルカリ現像液によって現

50

(6)

9

像処理される。

【0022】本発明の光硬化性樹脂組成物で形成した塗着膜の現像には、希アルカリ水溶液が用いられる。前記希アルカリ水溶液のアルカリ成分としては、具体的にはリチウム、ナトリウム、カリウム等のアルカリ金属の水酸化物、炭酸塩、重炭酸塩、リン酸塩等の無機塩基、ビロリン酸塩、ベンジルアミン、ブチルアミン等の第1級アミン、ジメチルアミン、ジベンジルアミン、ジエタノールアミン等の第2級アミン、トリメチルアミン、トリエチルアミン等の第3級アミン、モルホリン、ビペラジン、ピリジン等の環状アミン、エチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン等のポリアミン、テトラエチルアンモニウムヒドロキシド、トリメチルベンジルアンモニウムヒドロキシド、トリメチルフェニルベンジルアンモニウムヒドロキシド、コリン等のアンモニウムヒドロキシド類、トリメチルスルホニアムヒドロキシド、ジエチルメチルスルホニアムヒドロキシド、ジメチルベンジルスルホニアムヒドロキシド等のスルホニアムヒドロキシド類、並びにこれらアルカリ成分と緩衝液の混合液が挙げられる。これらの1種又は2種以上の混合物が用いられる。

【0023】現像用の希アルカリ水溶液のアルカリ成分の使用量は、希アルカリとなる程度であればよく特に限定されない。例えば、希アルカリ水溶液として通常0.5~5重量%の炭酸ナトリウム水溶液が用いられる。上記の如く、現像処理したレジストパターン塗膜は更に必要に応じて100~200°Cの温度で10分~3時間程度のポストペークが施される。これにより塗膜の重合硬化を更に進行させ耐熱性、耐エッティング性、密着性、タックフリー性を向上させることができる。本発明の光硬\*

\*サイクロマーP ACA-200M:ダイセル化学工業(株)製

酸価	118 mg KOH/g
二重結合等量	450 g/mol
重量平均分子量	Mw 13000

\*カヤキュアEPA:日本化薬(株)製

4-ジメチル安息香酸エチル

\*カヤキュアDETX:日本化薬(株)製

2,4-ジエチルキサントン

\*カヤキュア369:チバスペシャルティケミカルズ(株)製

2-ベンジル-2-N,N-ジメチルアミノ-1-

(4-モルフォリノフェニル)-1-ブタノン

【0027】(2)基板の脱脂

42合金(42Ni-Fe合金)板を60°Cの日本表面処理(株)製ジャスコクリーンNo.5水溶液に2分間浸漬してアルカリ脱脂を行った。次いで水洗・乾燥処理した。これを以下の評価試験に供した。

(3)感光液の塗布及びプレベーク

上記(1)で調製した感光液を上記(2)の42合金基板にホワラー塗布装置を用いてレジスト膜厚が約10μmになるように塗布した。塗布後、塗布板を更に乾燥す

【0026】<超微粒子シリカ粉末の分散>次に上記の原液500g及び日本エアロジル(株)製のAEROSIL200 25gをサンドミルに1時間かけてシリカ粉末を十分に分散させた。

<組成物の最終調製>次に上記の原液300g、及び上記の分散液75gを攪拌器付フラスコに計り取り約1時間攪拌混合した。この場合、AEROSIL200の配合量は前記感光液原液100重量部に対して0.96部であった。

\*化性樹脂組成物は、フォトレジスト、エッティングレジスト、ソルダーレジスト、ドライフィルムレジスト、刷版等に使用されるが、エッティングレジストとして使用する場合には、前記のように基板上に形成されたレジストパターンをエッティング液で処理して、基板に所望のパターンを転写形成させる。エッティング液としては、特に限定されないが、通常塩化第二鉄、塩化第二銅などの水溶液が用いられる。エッティング処理終了後、次いでアルカリ水溶液を用いて塗膜の剥離処理が行われる。剥離処理は、特に限定されないが、5~10%苛性ソーダ水溶液を60°C以上に加熱して処理すれば、容易に剥離できる。

【0024】

【実施例】以下、実施例により本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例に何ら限定されるものではない。

【0025】実施例1

(1)組成物の調製

<原液の調製>変性共重合体(A)として、ダイセル化学工業(株)製のサイクロマーP 銘柄ACA-200Mを500g、光重合性ビニルモノマー(B)として、1,9-ノナンジオールアクリレート(1,9-ND-A)24g、光重合開始剤(C)として、カヤキュアEPA 12g、カヤキュアDETX 12g、及びイルガキュア369 12gの混合物、溶媒(D)として、プロピレングリコールモノメチルエーテル(PGM)500gを攪拌器付フラスコに加え、完全に溶解するまで攪拌した。次いで、得られた溶解液を孔径0.6μmのフィルターを通して精密濾過を行ない、組成物原液を調製した。

\*サイクロマーP ACA-200M:ダイセル化学工業(株)製

酸価	118 mg KOH/g
二重結合等量	450 g/mol
重量平均分子量	Mw 13000

\*カヤキュアEPA:日本化薬(株)製

4-ジメチル安息香酸エチル

\*カヤキュアDETX:日本化薬(株)製

2,4-ジエチルキサントン

\*カヤキュア369:チバスペシャルティケミカルズ(株)製

2-ベンジル-2-N,N-ジメチルアミノ-1-

(4-モルフォリノフェニル)-1-ブタノン

【0027】(2)基板の脱脂

42合金(42Ni-Fe合金)板を60°Cの日本表面処理(株)製ジャスコクリーンNo.5水溶液に2分間浸漬してアルカリ脱脂を行った。次いで水洗・乾燥処理した。これを以下の評価試験に供した。

(3)感光液の塗布及びプレベーク

上記(1)で調製した感光液を上記(2)の42合金基板にホワラー塗布装置を用いてレジスト膜厚が約10μmになるように塗布した。塗布後、塗布板を更に乾燥す

特開2003-316001(P2003-316001A)

(7)

11

るため3分間回転を続けた。次いで、80℃に温度調整された熱風恒温乾燥器中に前記塗布板を10分間入れ、ブレーベーク処理を行った。

## 【0028】(4) 露光

照度	320~390 nm
	330~490 nm

## (5) 現像

前記(4)の露光した基板を25℃の0.5%炭酸ナトリウム水溶液中に通常60~80秒間浸漬してバット現像した。その後、水洗処理をした。

## 【0029】(6) ポストベーク

150℃に温度調整された熱風恒温乾燥器中に前記(5)のパターンが形成された基板を10分間入れて、ポストベーク処理を行った。

## (7) エッティング試験

上記(6)でポストベーク処理した基板を45°Be<sup>-</sup>塩化第二鉄水溶液を用いて50℃で5分間スプレーイッティングを行った。

【0030】上記各工程で実施した試験評価項目は下記の通りである。得られた評価結果は表1に示した。

&lt;測定項目とその測定方法&gt;

## (1) タック性能

10×10 cmサイズのガラス基板上にホエラー塗布装置を用いて試験に供する感光液を塗布した。次いで、感光液を塗布したガラス基板を80℃のホットプレート上で10分間ブレーベークした。次にこのサンプル(塗布ガラス基板)を50℃に保ったホットプレートに塗布面が上になるように置き、その塗布面上に上記と同じサイズのガラス板を重ね合わせ、その上に荷重2kgの重りを載せ10分間放置した。その後、レジスト被膜とガラス板との粘着力、即ち上下2枚のガラス板を剥がすのに要する力を評価し、これを加温時のタックフリーセンスの尺度とした。上記加温時のタックフリーセンスは、次の基準で評価した。

- ：タックがない。(力をかけなくとも容易に剥離できる)
- △：タックがややある。(力を少しかけると剥離できる)
- ×：タックがある。(力をかなりかけても剥離できない)

## 【0031】(2) 残膜率

現像前の膜厚と現像後の膜厚を重量法で測定した。

- ：現像前の90%以上の膜厚を有していた。
- △：現像前の85~90%の膜厚を有していた。
- ×：現像前の85%の膜厚しか有していないかった。

## 【0032】(3) 現像時間

現像は液温25℃の1%炭酸ナトリウム水溶液で行い、未露光部分の塗膜を全て溶解するまでの時間を現像時間とした。尚、本発明において希アルカリ水溶液に可溶とは、この現像時間が2分以内であることを意味する。現

\* ブレーベーク処理した基板の塗布面に解像力チャート(テストパターン)とコダック社製ステップタブレットN O. 2を真空密着させながら、1Kw超高圧水銀灯を用いて距離1mにて2分間露光した。

1. 77 mw/cm<sup>2</sup>6. 6 mw/cm<sup>2</sup>

像性は次の基準で評価した。

○：2分未満で現像可能

△：2~5分で現像可能

×：5分を超える現像時間が必要

## 【0033】(4) 感度

感度はKodak Photographic Step Tablet No. 2を用いて評価し、グレースケール感度即ち段数で表示した。この段数が高いほど高感度であることを示す。

## (5) 解像度

ネガとポジタイプの解像力チャートを用いて測定した。テストパターンの線幅5、10、15、20、25、30、40・・・・500 μmのラインが明確に解像されており下限値を求めた。この値が低いほど解像度が高いことを示す。

## 【0034】(6) 密着性

得られたレジスト塗膜について、JIS D-0202試験法に準じてセロハンテープによるピーリング試験(剥離試験)を行ない、剥離の発生を観察した。評価基準は次の通りである。

- ：密着性良好 100/100
- △：密着性やや劣る 50/100~99/100
- ×：密着性劣る 0/100~49/100

## 【0035】(7) 耐エッティング液性能

ポストベークした後、液温50℃の45°Be<sup>-</sup>塩化第二鉄水溶液で5分間スプレーイッティングを行った。その後、塗膜のパターンをSEM写真及び目視で観察した。耐エッティング液性は次の評価基準で行った。

○：塗膜に変化が見られない

△：僅かに塗膜に光沢がなくなる

×：光沢がなく、塗膜に侵食が見られる

## 【0036】実施例2

実施例1において、変性共重合体をサイルロマーP 銘柄ACA200に代えて実施例1と同じ方法で実験を行った。

## \* ACA200の物性値

酸価 : 116 mg KOH/g

二重結合当量 : 450 g/mol

重量平均分子量 : 15,000

得られた評価結果を表1に示した。

## 【0037】実施例3~4

実施例1において、充填剤 AEROSIL 200の配合量を15g(実施例3)及び35g(実施例4)に代えて実施例1と同じ方法で実験を行った。尚、この場

(8)

13

合、AEROSIL 200の配合量は前記感光液原液100重量部に対して、それぞれ0.58及び1.3重量部であった。得られた評価結果を表1に示した。

## 【0038】実施例5

実施例1において、光重合性ビニルモノマーをシクロヘキサンジメタノールジアクリレートに代えて実施例1と同じ方法で実験を行った。得られた評価結果を表1に示した。

\* 【0039】実施例6～7

実施例1において、充填剤 超微粒子状シリカ粉末を日本エロジル(株)製の平均粒子径の異なる「AEROSIL 130」(実施例6)及び「AEROSIL 300」(実施例7)に代えて実施例1と同じ方法で実験を行った。それぞれのシリカ粉末の物性は次の通りである。

	AEROSIL 130	AEROSIL 300
・ BET法による比表面積 m <sup>2</sup> /g	130 ± 25	300 ± 30
・ 4%水分散液中のpH値	4.0 ~ 4.5	3.8 ~ 4.3
・ 1次粒子の平均径 nm	約 16	約 7
・ 見掛け比重 g/L	約 50	約 50
・ SiO <sub>2</sub> 含有率 %	> 99.9	> 99.9

尚、この場合、AEROSIL 200の配合量は前記感光液原液100重量部に対して0.96重量部である。得られた評価結果を表1に示した。

## 【0040】比較例1

実施例1において、充填剤 AEROSIL 200を全く配合しないで実施例1と同じ方法で実験を行った。得られた評価結果を表1に示した。

## 比較例2

実施例1において、充填剤「AEROSIL 200」の配合量を4gにして実施例1と同じ方法で実験を行った。尚、この場合、AEROSIL 200は前記感光液原液100重量部に対して0.16重量部であった。得られた評価結果を表1に示した。

・ BET法による比表面積 m <sup>2</sup> /g	50 ± 15	300 ± 30
・ 4%水分散液中のpH値	4.3 ~ 5.0	3.8 ~ 4.3
・ 1次粒子の平均径 nm	約 30	約 7
・ 見掛け比重 g/L	約 50	約 50
・ SiO <sub>2</sub> 含有率 %	> 99.9	> 99.9

尚、この場合、AEROSIL 50の配合量は前記感光液原液100重量部に対して0.98重量部である。得られた評価結果を表1に示した。

14

\* 【0041】比較例3

実施例1において、充填剤「AEROSIL 200」の配合量を60gにして実施例1と同じ方法で実験を行った。尚、この場合、AEROSIL 200は前記感光液原液100重量部に対して2.2重量部であった。その結果、得られた感光液は極めて高いチクソトロピーを示し、不均一な塗膜しか得られず実用に供しがたいものであった。

## 【0042】比較例4

実施例1において、充填剤「AEROSIL 50」に代えて実施例1と同じ方法で実験を行った。用いたシリカ粉末の物性値は次の通りである。

・ BET法による比表面積 m <sup>2</sup> /g	50 ± 15	300 ± 30
・ 4%水分散液中のpH値	4.3 ~ 5.0	3.8 ~ 4.3
・ 1次粒子の平均径 nm	約 30	約 7
・ 見掛け比重 g/L	約 50	約 50
・ SiO <sub>2</sub> 含有率 %	> 99.9	> 99.9

## 【0043】

## 【表2】

特開2003-316001(P2003-316001A)

15

(9)

16

表 1 試驗評価結果

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**